

SE	TECNICA
CLASE	B-29 B-22
SUBCLAS	C D

B-28

P.- 43.810

375622

506/Km
S 6426-22587,
Z 2588, Z 2590
Z 2599

Memoria descriptiva

375622

10 FEB



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ČESKOSLOVENSKÁ AKADEMIE VĚD

entidad / ~~nacionalidad~~ checoeslovaca

con domicilio en Praga, Checoeslovaquia

por: "METODO PARA MANUFACTURAR TUBOS POR COLADA CENTRIFUGA DE LIQUIDOS QUE SOLIDIFICAN DURANTE LA ROTACION, POR UN PROCEDIMIENTO QUIMICO O POR ENFRIAMIENTO"

(Clase Internacional B29c B22d B28b)

10 FEB



Se fabrican tubos por colada centrífuga de líquidos que solidifican durante la rotación, por un procedimiento químico o por enfriamiento, conteniendo el recipiente rotativo el líquido de colada y simultáneamente otro líquido de mayor densidad ("líquido portante"). Según la realización más simple, el líquido de mayor densidad forma el molde para el líquido de colada con tal de que los dos líquidos formen una interfase nítida entre sí, y que el líquido portante, más denso, no tenga efecto perjudicial sobre el líquido de colada. Según otra realización, el líquido de colada está encerrado en un molde sólido que tiene una superficie exterior cilíndrica, de manera que el líquido más denso sirve para centrar el molde, que flota libremente en él; sin embargo, en este caso solo se consigue estabilidad si la densidad media del material del molde y el líquido de colada es menor que la densidad del líquido específicamente más pesado, independientemente del espacio "vacío", exento de líquido, en contacto con el líquido de colada. El diámetro interior del tubo puede ser obtenido también por encogimiento del líquido de colada, o también por encogimiento del sistema como un todo, causado por enfriamiento, sin dejar ningún espacio lleno de gas en contacto con el líquido de colada. Si se desea, el tubo puede ser formado por etapas a partir de capas diferentes. La presente invención se refiere a la colada centrífuga de tubos, solidificando durante la rotación unos materiales líquidos de partida.

Es conocida la colada centrífuga de tubos a partir de metales fundidos, hormigón, vidrio fundido

375622

10 FEB



o plástico. También se conoce la colada centrífuga de mezclas monómeras que solidifican como resultado de una polimerización. El método requiere una fijación exacta del molde tubular en el eje de rotación, para obtener
5 tubos exactamente centrados con espesor de pared uniforme. El cojinete ha de ser ajustado de nuevo para cualquier nuevo diámetro de tubo elegido. En algunos casos es necesario usar un molde en secciones, para que sea posible retirar del mismo el tubo moldeado. Tales moldes
10 en secciones son caros y han de ser hechos con mucha exactitud, particularmente si se necesitan altas revoluciones.

Según la invención, el recipiente rotativo no actúa directamente como molde. Al contrario, contiene además del líquido de colada aun otro líquido que es específicamente más pesado que el líquido de colada, estando los dos líquidos en contacto directo entre sí, o separados por una capa líquida o sólida. La capa líquida de separación tiene una densidad comprendida entre la del
15 líquido de colada y el otro líquido, denominado en lo sucesivo líquido portante, ya que la capa de líquido de colada es soportada por él durante la rotación. Así, el líquido portante tiene usualmente la mayor densidad de todos los líquidos presentes.
20

Si, según la presente invención, el tubo exterior rotativo solo es un recipiente para otro líquido, en el que el líquido específicamente más ligero forma una capa interior, ya sea en contacto directo o indirecto con el líquido portante, el centrado es totalmente
25 automático y perfecto. Es muy fácil retirar el tubo
30

375622



moldeado, ya que el propio tubo o un molde tubular que lo contiene están flotando libremente en el líquido portante. Cuando se abre el recipiente rotativo en posición vertical, el tubo moldeado específicamente más ligero, o el molde que lo contiene, emergen parcialmente del líquido portante y forman un saliente del recipiente abierto.

Si el líquido portante es suficientemente inmiscible con el líquido de colada de manera que los dos líquidos forman una interfase nítida, y si simultáneamente el líquido portante no tiene efecto perjudicial sobre el líquido de colada ni sobre el procedimiento químico o físico por el que el líquido de colada solidifica, se puede prescindir del molde interior, así como de capas líquidas de separación. En este caso el recipiente rotativo se llena solo con el líquido portante y el líquido de colada. Esta realización, la más simple y ventajosa, también hace posible que el procedimiento sea continuo, de la forma que se describe más adelante en detalle.

Dado que el líquido de colada se encoge por solidificación, no siempre es necesario dejar un espacio vacío, sin llenar de líquido de colada. El espacio interior obtenido por encogimiento durante la solidificación y/o polimerización asciende a menudo a aproximadamente 20% en volumen del líquido de colada.

Si el líquido portante ha de ser separado del líquido de colada usando un molde interior cerrado, la densidad media del líquido de colada y el material del molde ha de ser menor que la del líquido por-

375622

10 FEB



tante, independientemente del espacio lleno de gas que se deje, si se desea, en el molde interior. En otras palabras, aunque el molde interior estuviera enteramente lleno de líquido de colada, siempre deberá flotar en la superficie del líquido portante, ya que de lo contrario el sistema sería inestable y el molde interior no podría ser mantenido en la posición coaxial de manera en que se pudiera confiar. Es bastante sorprendente que no haya que tener en cuenta el espacio vacío, lleno de gas, y que solo sean las fases sólida y líquida las que cuentan, respecto a la densidad media. Sin embargo, si no se observa dicha regla anterior, el molde interior toma a menudo una posición inclinada respecto al eje de rotación, y el líquido de colada se concentra en los extremos del molde interior, sin formar en absoluto ningún tubo.

Además, el líquido portante, junto con el molde interior, deben llenar siempre enteramente el recipiente rotativo, sin dejar ningún espacio "vacío" lleno de gas.

En cualquier caso, la colada se puede efectuar por etapas, de manera que se obtengan tubos consistentes en dos o más capas de diferentes propiedades.

Se ha de elegir una velocidad de rotación suficientemente alta para asegurar un espesor uniforme de la pared del tubo. Especialmente, cuando se usa un molde sólido interior, flotando en el líquido portante, la aceleración centrífuga no debe ser menor que aproximadamente 10 g (siendo g la aceleración de la gravedad en la superficie de la tierra, que tiene un valor de

375622

10 FEB



981,017 cm/seg²).

Tanto el líquido portante como el de colada se pueden preparar directamente en el recipiente rotativo, por fusión de material granulado o desmenuzado de otra forma.

Cuando se usa un procedimiento discontinuo, los materiales de partida que forman dos fases líquidas inmiscibles pueden ser introducidas en el recipiente, simplemente, en la posición vertical del mismo, tras lo cual se cierra el recipiente y se le hace girar. La posición puede ser elegida a voluntad, con tal de que la aceleración centrífuga sea mucho mayor que la aceleración de la gravedad. Sin embargo, en la mayoría de los casos se prefiere la posición horizontal del recipiente tubular rotatorio. El diámetro interior del tubo está dado por el espacio lleno de gas en contacto con el líquido de colada, y el encogimiento de éste.

En el procedimiento continuo, el líquido de colada es introducido, dosificándolo según la velocidad de solidificación y salida del tubo acabado, por un extremo del recipiente, a través de su eje hueco. El tubo está siendo retirado por una abertura de la cara opuesta del recipiente, estando situada dicha abertura coaxialmente, y teniendo un diámetro correspondiente al del tubo retirado. La temperatura a lo largo del recipiente tubular se ajusta para el material y procedimiento usados, descendiendo por debajo del punto de fusión si la colada se efectúa por enfriamiento de una masa fundida o manteniéndose en un nivel adecuado, o incluso aumentando, si la colada se efectúa por una reacción quí-

375622

10 FEB



mica, por ejemplo por polimerización.

El recipiente está conectado mecánicamente a una máquina que asegura la rotación. El líquido portante forma durante la rotación un molde, sobre el cual se deposita uniformemente la capa, más ligera, de líquido de colada formando un tubo exacto. No se pueden originar burbujas ni huecos vacíos, que se presentan a menudo en la polimerización en masa estática, siendo arrastrado instantáneamente cualquier gas al eje de rotación. El mayor gradiente de presión proporciona una desgasificación final muy eficaz.

La realización con un molde tubular interior se ilustra en la figura 1.

La colada centrífuga discontinua, sin molde sólido interior, se muestra diagramáticamente en la figura 2, y la continua en la figura 3.

El recipiente 1 tubular sólido rotativo está alojado en los cojinetes 5. Se pone en dicho recipiente 1 una cantidad adecuada del líquido 3 portante y del líquido 2 de colada, formando este último un tubo por solidificación mientras gira. En la figura 1, el número 4 es una tapa herméticamente cerrada, que se puede retirar, que en la figura 2 está provista de una abertura central que permite retirar continuamente el tubo moldeado, a un dispositivo de corte (que no se muestra). El número 7 es la entrada del líquido de colada 8 son unos rodillos para retirar el tubo acabado. El número 6 es la máquina de accionamiento que asegura el movimiento rotativo. El diámetro de la abertura de la tapa 4 limita la cantidad de líquido portante y simultáneamente

375622



el diámetro exterior del tubo moldeado.

El recipiente l tubular se puede hacer de cualquier material sólido suficientemente estable bajo las condiciones de la colada centrífuga. Las condiciones son particularmente la temperatura, tensión de aceleración centrífuga, y resistencia química a los líquidos portante y de colada. Son materiales adecuados el acero de diversos tipos, hierro, aleaciones metálicas, si se desea revestidas interiormente con material resistente al calor, tal como hormigón, arcilla refractaria, grafito o similares. Otro material adecuado es el vidrio inorgánico de diversos tipos.

En la mayoría de los casos, la transición del líquido de colada al estado sólido requiere calentamiento, ya sea a igual temperatura en toda la longitud del recipiente tubular, o bien, en procedimientos continuos, con un gradiente que aumenta hacia el extremo de salida del recipiente. Sin embargo, si la solidificación se efectúa por enfriamiento, el gradiente se reduce hacia el extremo de salida. En los procedimientos discontinuos, todo el recipiente tubular ha de ser calentado o enfriado durante la fundición. El calentamiento o enfriamiento se puede efectuar, por ejemplo, por inmersión del recipiente rotativo en un baño con termostato. Desde luego, se puede usar cualquier otra manera de calentamiento o enfriamiento, por ejemplo por llama, radiación, por una corriente de gas caliente o frío, por calentamiento por resistencia o inducción. Especialmente cuando se usa un líquido portante conductor, tal como mercurio o aleaciones de bajo punto de fusión, el líquido-

375622



do portante puede formar un solo hilo del arrollamiento secundario para calentamiento por inducción, estando situado el arrollamiento primario fuera del recipiente rotativo, o directamente sobre su superficie. El calentamiento eléctrico hace posible un control muy bueno de la temperatura durante la colada.

En la otra realización, con un molde sólido interior flotando en el líquido portante, el líquido portante y el molde han de llenar enteramente todo el recipiente rotativo. Solo se puede dejar un espacio lleno de gas, si lo hay, al principio del procedimiento, en el molde interior. Esta realización se muestra diagramáticamente en la figura 1, donde la numeración es igual que en la figura 2, salvo en que 7 significa una válvula de desgasificación.

Si el molde interior está hecho de un material flexible tal como polietileno, no importa que el molde se curve suavemente, ya que es rectificado por influencia del líquido portante, que tiende a formar una capa uniforme a lo largo de la pared del recipiente tubular. Este efecto es particularmente pronunciado cuando el líquido portante tiene alta densidad (por ejemplo mercurio).

Primero se llena el molde con la cantidad deseada de líquido de colada y es cerrado luego fuertemente. Después se introduce una cantidad medida de líquido portante en el recipiente 1 tubular en posición vertical, y se sumerge en él el molde interior. Si el dispositivo es tan grande que la fuerza necesaria para sumergir el molde es grande, el llenado del recipient-



te rotativo se puede efectuar de manera que primero se ponga el molde interior cerrado en el recipiente, que luego es cerrado. Después se introduce en el recipiente el líquido portante, mediante un par de válvulas que se abren, ambas, durante el llenado. Las válvulas están situadas encima del recipiente en posición vertical, sirviendo una para introducir el líquido y la otra como salida del aire. Tras haber llenado enteramente el recipiente con líquido portante, se cierran las válvulas y puede empezar la rotación.

Cuando el volumen interior del tubo ha de ser creado solo por la contracción del líquido de colada, sin dejar espacio lleno de gas en contacto con el líquido de colada, la aceleración de la gravedad ha de ser suficientemente alta para superar la tensión superficial que tiende a acumular el espacio vacío en un agujero central. En general, la aceleración centrífuga debe ser mayor que $10g$, como se ha mencionado antes. El volumen interior del tubo está influido no solo por el encogimiento en la transición al estado sólido, sino también por la contracción térmica por encima de dicha transición: cuanto mayor sea la temperatura del líquido de colada introducido, mayor es el volumen interior del tubo moldeado. El enfriamiento hasta temperatura ambiente reduce también el diámetro interior del tubo. La contracción térmica es uniforme en todas direcciones.

El molde interior ha de estar siempre provisto de una válvula para eliminar el vacío antes de abrir el molde. Para facilitar la operación de retirar la pieza moldeada, se pueden usar capas de separación

375622

10 FEB 1971



conocidas por si mismas. Para calentar por inducción, el líquido portante o el molde interior, o ambos, han de ser hechos de material conductor.

5 La realización por moldeo en etapas, que produce tubos con diferentes capas dispuestas coaxial-
mente, es ventajosa particularmente para hacer prótesis tubulares para diversos órganos, tales como laringe, con-
ducto urinario, arterias, trompas de falopio y simila-
res. Las prótesis de órganos tubulares eran hechas ya
10 a partir de hidrogeles inertes tales como polímeros de metacrilato de etilenglicol, reforzados, si se desea, con inserciones textiles. Para algunos fines, las pró-
tesis de tal clase son demasiado blandas y elásticas, y no pueden ser dobladas fácilmente con considerable re-
15 ducción de la sección recta interior en el sitio del do-
blez. El doblado está forzado por la situación anatómica, por ejemplo en el caso del conducto urinario. Las próte-
sis elásticas, cuando son dobladas, causan una tensión indeseable en el tejido en que han sido ancladas por
20 sutura, y hay también algún peligro de doblado acusado, que reduce la sección recta, como resultado de movimien-
tos intestinales y musculares. Aunque es posible cambiar la resistencia y elasticidad del hidrogel por copolime-
rización de metacrilato de etilenglicol con por ejemplo,
25 metacrilato de metilo u otro monómero hidrófugo, también cambian las propiedades deseables del hidrogel, por ejem-
plo se reduce la permeabilidad y blandura a iones y otras sustancias de bajo peso molecular.

30 Según otra realización de la invención, el tubo puede ser manufacturado con, por ejemplo, tres

375622



capas, siendo preparada la capa más interior, así como la exterior, a partir, por ejemplo, de polímero de metacrilato de etilenglicol, y la intermedia a partir de un polímero no hinchable con punto de ablandamiento suficientemente alto, por ejemplo poli(metacrilato de metilo). Para mantener la permeabilidad, esta capa central puede estar perforada. Así, primero se hace la capa de hidrogel exterior por colada centrífuga con polimerización. Luego se interrumpe la rotación y se inserta un tubo perforado hecho de un polímero hidrófugo, fisiológicamente inerte, con diámetro exterior no mayor que el diámetro interior de la primera capa de hidrogel. Se introduce más material de metacrilato de etilenglicol iniciado, como segundo líquido de colada, y se continúa la rotación hasta que la polimerización una las tres capas en un tubo de tres capas. Si se desea, la segunda capa de hidrogel puede poseer diferentes cualidades químicas y/o físicas, en comparación con la primera. Por ejemplo la mezcla monómera que forma el segundo líquido de colada puede contener ácido metacrílico o similar.

El resultante tubo de tres capas puede ser doblado permanentemente por calentamiento por encima de 100°C , de la manera usual, por ejemplo insertando una varilla flexible que se retira tras doblar. Las prótesis pueden ser dobladas, de manera antes descrita, durante la operación quirúrgica, para ajustarlas a los requisitos individuales.

En otro caso, si es necesario hacer una prótesis o un catéter no conductor, se puede proporcionar una capa interior no perforada, por ejemplo de cau-

375622



cho de silicona u otro polímero hidrófugo que no se hinche en los líquidos del cuerpo.

Los hidrogeles, si son usados para los fines de la invención, están escasamente reticulados, para mayor ventaja, usando preferiblemente menos de 2% en peso de agente de reticulación. Los monómeros e iniciadores pueden ser elegidos fácilmente por cualquier experto en la técnica, según reglas conocidas en general. Los procedimientos de polimerización, como tales, no son reivindicados aquí.

El procedimiento según la invención es ilustrado más por varios ejemplos no limitativos, en los que todos los tantos por ciento son en peso, si no se indica otra cosa.

Aunque es fácil establecer las condiciones para que el molde interior esté exáctamente coaxial con el recipiente l rotativo (usando la regla antes mencionada de que la densidad media del molde interior sólido y el líquido de colada debe ser menor que la del líquido portante), desde luego es posible calcular dichas condiciones exáctamente, incluso teniendo en cuenta la densidad del gas que hay en el molde interior. Entonces se puede calcular cualquier caso posible, incluso cuando el líquido de colada es específicamente más pesado que el líquido portante, siendo el molde sólido, sin embargo, mucho más ligero que ambos, de manera que la densidad media del molde más el líquido de colada es menor que la del líquido portante.

El cálculo parte del hecho de que el molde interior que gira en el líquido portante puede tener

375622



tres diferentes comportamientos:

5 1) El eje del molde interior es paralelo, pero no idéntico, al eje de rotación; este caso sucede si la densidad del molde interior, globalmente, es mayor que la del líquido portante. Así, el molde es arrastrado a la pared del recipiente.

10 2) El eje del molde interior y el eje de rotación se cortan; cuando la longitud del molde es menor que el diámetro interior, los ejes se cortan en ángulo recto; cuando no, los extremos del molde interior tocan la pared del recipiente.

3) El eje del molde y el eje de rotación son idénticos.

15 Para hacer tubos por colada centrífuga sólo es deseable el caso 3. Para asegurar dicha coincidencia de ejes se han de cumplir simultáneamente las dos condiciones siguientes:

$$1) \frac{\rho_2}{\rho_1} > k + \beta^2 (1 + \alpha - k)$$

$$2) \frac{\rho_2}{\rho_1} > k \left(1 - \frac{\xi^2 \beta^2 - 6\alpha^2}{\xi^2 - 6} \right) +$$

$$\beta^2 \left[\frac{\xi^2 - 6\beta^2}{\xi^2 - 6} - \frac{\alpha^2 \xi^2 \alpha - 6\beta^2}{\xi^2 - 6} \right]$$

donde ρ_1 = peso específico del líquido de colada
 ρ_2 = peso específico del líquido portante
 $k, \alpha, \beta,$ y ξ son números adimensionales que caracterizan el sistema y que se definen como sigue:

375622



$$k = \frac{\text{peso específico del molde interior}}{\text{peso específico del líquido de colada}}$$

α = característica del llenado del molde:

$$\alpha = \frac{V_1}{V_1 + V_2} ; \text{ donde } V_1 = \text{volumen de la burbuja}$$

de gas, y V_2 es el volumen del líquido de colada.

β caracteriza el espesor de pared del molde interior:

$\beta = \frac{d}{D}$, donde D = diámetro exterior, y d = diámetro interior del molde interior.

ξ caracteriza la relación de esbeltez del molde interior:

$$\xi = \frac{L}{2D} , \text{ donde } L \text{ es la longitud del molde en la}$$

dirección de su eje principal.

Usualmente, la segunda condición se cumple simultáneamente con la primera.

5 El cálculo se efectuó tomando como base el equilibrio energético para los tres comportamientos posibles antes mencionados, empleando el aparato matemático usual.

Ejemplo 1

10 El recipiente 1 (figura 2) fué manufacturado con un tubo de acero de 30 mm de diámetro interior, 500 mm de longitud, 2,5 mm de espesor de pared, ajustado en unos cojinetes 5 de bolas. El recipiente fué cerrado por un ex-

375622

10 FEB



tremo, por soldadura, y por el otro extremo mediante una
tapa 4 roscada. Fué llenado hasta aproximadamente $\frac{2}{3}$
de su volumen con mercurio, calentado hasta aproxima-
mente 90°C , tras lo cual se añadieron 50 ml de una mez-
5 cla de cera de abejas y parafina (2:1) calentada a 95°C .
El recipiente fué cerrado y llevado gradualmente a una
rotación de 6000 rpm. Durante la rotación, el recipien-
te fué enfriado por una pulverización de agua fría (7°C)
durante aproximadamente 25 minutos. Luego se interrumpió
10 la rotación y se retiró el tubo moldeado, que tenía 17,5
mm de diámetro exterior y 1,5 mm de espesor de pared.
El tubo era liso y uniforme.

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento según el ejem-
15 plo 1, salvo en que el mercurio fué calentado a 85°C y
la mezcla de cera fué reemplazada por un prepolímero pre-
parado a partir de una mezcla monómera de la siguiente
composición: 89,9 partes de metacrilato de metilo (en
peso), 10 partes de ftalato de dibutilo y 0,1 parte de
20 peróxido de dibenzoilo. El espacio restante fué llenado
con nitrógeno puro, y el recipiente fué cerrado fuerte-
mente. La totalidad fué sometida a rotación durante 45
minutos a 80°C . Después se dejó enfriar lentamente el
recipiente, mientras se hacía girar uniformemente duran-
25 te aproximadamente 1 hora. Luego se interrumpió la ro-
tación y se retiró del recipiente un tubo de polímero
sólido, de poli(matacrilato de metilo) transparente, li-
géramente plastificado.

375622



Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento según el ejemplo 1, salvo en que el líquido de colada fué 50 ml de la siguiente mezcla monómera: 99,8 partes de monometacrilato de etilenglicol (que contenía 0,25% en peso de dimetacrilato de etilenglicol), 0,1 partes de peróxido de dibenzoílo y 0,1 partes de N,N-dimetil-p-toluidina. El espacio restante del recipiente fué soplado y llenado de dióxido de carbono, y el recipiente fué cerrado y hecho girar a 6000 rpm durante 40 minutos. Luego se interrumpió la rotación y se retiró el tubo de polímero duro. Fué empapado en agua durante la noche. El tubo de hidrogel blando elástico resultante fué utilizable como material de prótesis de cirugía.

15

Ejemplo 4

Se repitió el procedimiento según los ejemplos precedentes con una resina epoxídica (CH-S 1000), mezclada con 7% en peso de hexametildiamina. El recipiente fué calentado durante la rotación a 120°C mediante un quemador de llama de gas ajustado. La reacción duró una hora. Tras haber sido enfriado hasta la temperatura ambiente, el recipiente rotativo fué detenido y se obtuvo un tubo de polímero resistente sólido, adecuado, por ejemplo, como formador para enrollar arrollamientos electrónicos.

25

375622



Ejemplo 5

En el procedimiento según los ejemplos precedentes, una mezcla de caucho de silicona (marca registrada Dentaflex), con agentes de vulcanización y catalizador, fué moldeada por colada en una manguera elástica. La polimerización duró 15 minutos a temperatura ambiente.

Ejemplo 6

Se repitió el procedimiento según el ejemplo 2, con la solución acuosa de cloruro sódico saturada a la temperatura de polimerización, como líquido portante, con el mismo resultado.

Ejemplo 7

Se repitió el procedimiento según el ejemplo 2, con aleación de Woods fundida, en vez de mercurio, con igual resultado.

Ejemplo 8

Se repitió el procedimiento según el ejemplo 3, salvo en que se insertó una manguera envuelta, de tejido de punto de filamentos de poli(teraftalato de etileno), con 17 mm de diámetro exterior. La manguera fué centrada automáticamente cuando fué sometida a rotación, y formó parte integrante del tubo de polímero. Se

375622

10 FEB



puede usar cualquier inserción textil de filamentos específicamente más ligeros que el líquido portante usado con tal de que la manguera tenga un diámetro exterior sólo ligeramente menor que el diámetro interior calculado del molde líquido formado por el líquido portante en rotación, ya que de lo contrario la inserción textil no estaría situada coaxialmente en el interior del tubo polímero.

Ejemplo 9

Se repitió el procedimiento según el ejemplo 1, a temperatura ambiente, con una suspensión de yeso como líquido de colada. El endurecimiento se acabó en 40 minutos. El tubo acabado fue secado luego al aire, en una cámara de secado, a 60°C, y se podía emplear como molde.

Ejemplo 10

En el dispositivo descrito en el Ejemplo 1, se fundió aleación de Woods y fue mantenida a aproximadamente 80°C. Luego se vertieron sobre metal fundido 65 g de policapronamida (nylon 6), y el espacio restante fue soplado con oxígeno puro. El recipiente fue cerrado fuertemente y sometido a rotación, mientras se aumentaba gradualmente la temperatura hasta 240°C. A dicha temperatura, la rotación de 6000 rpm fue continuada durante 10 minutos, y luego se redujo gradualmente la temperatura, mediante una pulverización de agua, hasta apro-

375622



ximadamente 80°C (el tiempo requerido fué aproximadamente una hora). Después se retuvo la rotación y el tubo de poliamina acabado fué retirado del recipiente.

Ejemplo 11

5 El dispositivo descrito en el Ejemplo 1 fué modificado de manera que los cojinetes se pusieron más allá de la zona caliente, y fueron enfriados por una corriente de aire. El recipiente 1 fué llenado entonces hasta 2/3 de su volumen, con una aleación fundida de plomo y estaño (relación 1:1 en peso), a 250°C. Luego se introdujo una ampolla herméticamente cerrada de vidrio al plomo, densidad 2,8, que contenía 100 g de virutas de aluminio, y el recipiente fué cerrado fuertemente. El volumen de la ampolla era 1/3 del volumen interior del recipiente. El recipiente fué calentado a 680°C mediante un quemador con llama de gas, mientras giraba a 6000 rpm. Luego se enfrió lentamente el recipiente hasta 250°C, y se interrumpió la rotación. El tubo de aluminio envuelto en una capa de vidrio fué retirado y enfriado instantáneamente con agua, hasta que el vidrio estalló y cayó. El tubo de aluminio así obtenido tenía un espesor de pared uniforme. El vidrio formó en este caso solamente una capa de separación, evitando que el aluminio de mezclase con el líquido portante.

Ejemplo 12

Se usó el dispositivo que se muestra dia-

375622



gramáticamente en la Figura 3 para manufacturar un tubo de poliamida, introduciendo axialmente con la bomba 7 de mezcla una solución de 0,1 partes de sal sódica de 6-caprolactama y 0,35 partes de N-acetilcaprolactama, en 100 partes de 6-caprolactama pura anhidra. La temperatura en el recipiente fué mantenida a 190°C y el tubo fué retirado continuamente, mientras giraba a 5200 rpm. Se cortaron trozos de 110 cm de longitud, mediante una sierra que se desplazaba a lo largo del tubo, de manera bien conocida en la técnica de extrusión de tubos de plástico.

Ejemplo 13

En el dispositivo descrito en el Ejemplo 1, y llenado parcialmente de mercurio, se sumergió un molde de vidrio herméticamente cerrado, de 495 mm de longitud, 26 mm de diámetro interior y 1,2 mm de espesor de pared. El molde interior de vidrio contenía la mitad de su volumen de una mezcla consistente en 80% en volumen de monometacrilato de etilenglicol (que contiene 0,25% de dimetacrilato de etilenglicol), 19% de una solución de persulfato amónico al 2% en agua, y 1% de acetato de dimetilaminoetilo (todos ellos tantos por ciento en volumen). El resto del interior del molde fué llenado con dióxido de carbono exento de oxígeno. El recipiente fué cerrado fuertemente y hecho girar a 6000 rpm durante 30 minutos, a temperatura ambiente. El molde de vidrio fué retirado, abierto recortando ambos extremos y sumergido en agua. Al día siguiente se retiró fácil-

375622



mente el tubo hinchado, aunque su volumen aumentó por hinchamiento en agua.

Ejemplo 14

5 Se repitió el procedimiento según el ejemplo 13, salvo en que la capa de hidrogel fué reforzada con una manguera de tejido de punto de fibras de poli(tereftalato de etileno) envuelta, con 25 mm de diámetro interior, insertada en el molde de vidrio.

Ejemplo 15

10 En el procedimiento según el ejemplo 13, el mercurio fué calentado previamente a 70°C. El líquido de colada tenía la composición siguiente: 84,7% en volumen de monometacrilato de etilenglicol (que contenía 0,15% en volumen de dimetacrilato de etilenglicol) 15% en volumen de metacrilato de metilo y 0,35% en volumen de percarbonato de diisopropilo. La polimerización acabó en 20 minutos. La temperatura del líquido portante fué suficiente para inducir la polimerización, y no fué necesario más calentamiento. El tubo polímero fué retirado del molde de vidrio tras haber sido empapado en agua durante la noche.

20 Cualquiera de los ejemplos 1 a 12 podía ser repetido con un molde interior de vidrio o polietileno, en vez de mantener el líquido de colada en contacto directo con el líquido portante.

375622



Ejemplo 16

En este ejemplo se ilustra la formación del volumen interior del tubo por contracción durante la solidificación.

5 Un tubo de vidrio de 7 mm de diámetro interior, 2 mm de espesor de pared y 100 mm de longitud
fue llenado con una mezcla fundida de cera de abejas y parafina (1:1), a 85°C de temperatura. El tubo fue herméticamente cerrado por un extremo, y precalentado también a 85°C antes de llenar. El otro extremo del tubo
10 fue tapado después fuertemente, mediante un tapón elástico, de manera que el tubo solo contenía la masa fundida, sin ninguna burbuja de aire. Luego se puso el tubo en los cojinetes de un dispositivo para colada centrífuga, y se llevó gradualmente la rotación hasta 6000
15 rpm, mediante un motor eléctrico de alta velocidad y un transformador de regulación. El molde rotatorio fue cubierto con una cubierta de plástico transparente, para que no hubiera peligro.

20 La rotación duró 15 minutos, mientras la masa fundida solidificaba por enfriamiento. Luego se interrumpió la rotación y el molde de vidrio fue retirado y puesto en un refrigerador y mantenido en él durante 20 minutos, a -5°C. El tubo capilar solidificado fue sacado cuidadosamente. El diámetro interior ascendió a
25 0,8 mm.

375622



Ejemplo 17

Este ejemplo muestra la formación del volumen interior del tubo solo por contracción durante la polimerización.

5 Un tubo Dural de 14 mm de diámetro interior, 1,5 mm de espesor de pared y 300 mm de longitud, pulido por el interior, y provisto de tapones roscados en ambos extremos, fué llenado enteramente de una mezcla monómera, de manera que no quedó espacio ni burbuja
10 lleno de gas. La mezcla monómera consistió en 99,7 partes en volumen de monometacrilato de etilenglicol (que contenía 0,25% en volumen de dimetacrilato de etilenglicol) y 0,3 partes en volumen de percarbonato de diisopropilo.

15 El molde lleno y cerrado fué sujetado en un dispositivo para colada centrífuga de tubo, y hecho girar en un baño de agua mantenido a 65°C durante 30 minutos, a 6500 rpm. Después, el molde fué retirado y enfriado en agua hasta 7°C. El tubo capilar acabado fué
20 retirado luego del molde, empujándole. El diámetro interior del capilar fué 5,5 mm.

 Se puede obtener menor diámetro interior en un tubo del mismo material, si el capilar así conseguido se llena de nuevo con la misma mezcla monómera,
25 o una similar, y se repite la colada con polimerización, bajo condiciones similares.

 El cálculo del diámetro interior es simple, siempre que se conozca el valor de la contracción volumétrica. La ecuación es:

375622



$$r_n = R \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^{\frac{n}{2}},$$

don r = diámetro interior del tubo moldeado

R = diámetro interior del molde

$\Delta V/V$ = contracción volumétrica real del líquido de colada, en la solidificación, bajo las condiciones de colada

5

n = número de ciclos con el molde totalmente lleno (número de capas de polímero).

La contracción volumétrica real se mide dilatométricamente bajo las condiciones de colada.

10

Ejemplo 18

Se repitió el procedimiento del ejemplo 17, salvo en que la mezcla monómera fué previamente polimerizada parcialmente hasta aproximadamente 5% de conversión, y se llenó el molde con el prepolímero siruposo. El diámetro interior del tubo moldeado fué menor, es decir, 5,3 mm.

15

Ejemplo 19

Se repitió el procedimiento según el ejemplo 3, salvo en que la totalidad del espacio dejado por el líquido portante fué llenada con la mezcla monómera. Se obtuvo un tubo de pared gruesa y diámetro interior relativamente pequeño. El diámetro interior pudo ser aumentado hasta cualquier valor deseado, si se dejaba un espacio lleno de gas además del espacio ganado por

20

375622



contracción. De hecho, el diámetro interior y el volumen interior del tubo es siempre mayor que el espacio lleno de gas que queda en el recipiente o molde, antes de la colada, debido a la contracción.

5

Ejemplo 20

En el dispositivo descrito en el ejemplo 1, y lleno parcialmente de una solución saturada de cloruro sódico (densidad 1,42 a 15°C), se llenó el espacio restante por inmersión de un tubo de polietileno herméticamente cerrado, de 10 mm de diámetro interior, enteramente lleno de una mezcla de acrilonitrilo y metacrilato de metilo, en relación 2:1 en volumen, iniciada por 0,1% de azo-bis-isobutironitrilo. El recipiente cerrado fué hecho girar luego a 7200 rpm en un baño de agua mantenido a 80°C. Tras 1 hora, se dejó enfriar lentamente el sistema. Tras otra hora se interrumpió la rotación, y el molde fué retirado del recipiente. El tubo de polietileno fué cortado a lo largo del eje, y se sacó el tubo de copolímero, de aproximadamente 0,9 mm de diámetro interior,

20

Ejemplo 21

Se repitió el procedimiento según el ejemplo 3, salvo en que el tubo obtenido no fué retirado del recipiente, sino que se insertó un tubo perforado de 1,2 mm de espesor, de poli(metacrilato de metilo), que ajustaba estrechamente en el primer tubo de poli(metacrilato

25

375622



de etilenglicol), y luego se añadieron 30 ml de la misma mezcla monómera. Tras haber acabado la colada con polimerización, el tubo de tres capas así obtenido fué retirado, doblado cuidadosamente a 120°C, enfriado, y empapado en solución fisiológica (0,8% de cloruro sódico en agua destilada) hasta equilibrio. El doblado se ajustó al fin deseado, por ejemplo para hacer una prótesis del esófago.

Ejemplo 22

En el procedimiento del ejemplo 2, el tubo de poli(metacrilato de metilo) primeramente obtenido fué llenado de nuevo con 40 ml de la mezcla monómera del ejemplo 13. La polimerización fué efectuada a temperatura ambiente a 6500 rpm, y fué acabada en 30 minutos. Tras haber sido lavado a fondo con agua destilada, y empapado hasta equilibrio con solución fisiológica, el tubo así obtenido podía ser usado, por ejemplo, para transporte de sangre en cirugía (riñón artificial, transfusiones, etc).

Ejemplo 23

Un tubo capilar de polietileno, de 1 m de longitud y 1 mm de diámetro interior, con 0,5 mm de espesor de pared, fué llenado con una mezcla de 69,7% (peso) de monometacrilato de etilenglicol (que contenía 0,25% en peso del respectivo diéster), 30% de glicerina

375622



y 0,3% de percarbonato de diisopropilo, de manera que se dejó vacía aproximadamente la mitad del volumen interior. Previamente se había cerrado herméticamente un extremo del tubo de polietileno, y el otro extremo solo
5 fué cerrado herméticamente tras haber sido soplado el espacio restante con nitrógeno puro, para eliminar el oxígeno molecular. El molde herméticamente cerrado así obtenido, de aproximadamente 950 mm de longitud, fué insertado en un recipiente de hierro de 1 m de longitud,
10 6 mm de diámetro interior y 1,5 mm de espesor de pared herméticamente cerrado por un extremo, llenándose de mercurio la totalidad del espacio restante. El recipiente entero fué cerrado mediante un tapón roscado, y hecho girar a 7000 rpm en un baño de agua con termostato, a
15 65°C, durante 20 minutos. Después, el tubo de polietileno fué sacado, y abierto por ambos lados por corte de los extremos herméticamente cerrados. El tubo del hidrogel interior tenía 0,7 mm de diámetro interior. Se insertó en él un cable delgado (0,5 mm) conductor, y fué estirado y fijado de manera que estaba situado en el eje
20 del tubo de hidrogel. Luego se introdujo por succión una mezcla líquida de polisiloxano/catalizador, y se dejó curar la mezcla a temperatura ambiente, produciendo una capa elástica eléctricamente aislante alrededor del cable conductor. Luego se disolvió el polietileno en benceno caliente, y el capilar de hidrogel restante, con el conductor insertado, fué purificado repetidamente por
25 ebullición durante varias horas en agua redestilada que fué cambiada muchas veces. El catéter así creado podía ser usado en cirugía experimental para registrar bioco-

375622



rrientes.

Las diversas realizaciones ilustradas en los ejemplos pueden ser modificadas como se desee, por ejemplo insertando inertes reforzantes, etc. La velocidad de rotación se ajusta al diámetro del recipiente, y puede variarse en amplios límites, según el resultado deseado.

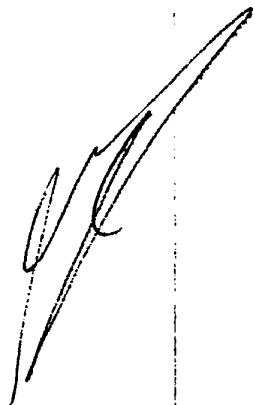
Por estar basado el presente procedimiento en fenómenos físicos la clase de líquido de colada no es esencial. Por tanto, solo se ejemplificaron varios líquidos de colada típicos. Sin embargo, se ha de entender que el procedimiento de la invención es adecuado para cualquier líquido de colada, ya sea fundido o no, que solidifique por solidificación física por enfriamiento, o por un procedimiento químico de cualquier clase.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Checoslovaquia, el 20 de Enero de 1.969, con los números PV 364-69 y PV 365-69, el 22 de Enero de 1.969, con el número PV 430-69 y el 7 de Febrero de 1.969 con el número PV 828-69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva

375622





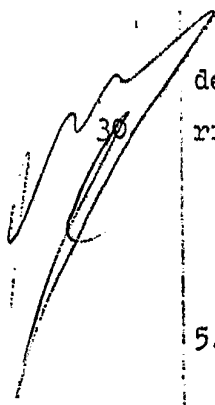
que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Método para manufacturar tubos por colada centrífuga de líquidos que solidifican durante la rotación por un procedimiento químico o por enfriamiento, donde el recipiente rotativo contiene, además del líquido de colada, aún otro líquido que posee mayor densidad que el líquido de colada.

10 2.- Método según la reivindicación 1, donde los dos líquidos forman una interfase nítida entre sí.

15 3.- Método según la reivindicación 1, donde el líquido de colada está encerrado en un molde hueco sólido que tiene una pared exterior cilíndrica, llenando totalmente el recipiente rotativo el molde hueco interior y el líquido específicamente más pesado, y siendo la densidad media del material del molde interior y el líquido de colada menor que la densidad del otro líquido, en el que el molde hueco interior está flotando libremente, independientemente del espacio del molde interior no lleno de líquidos.

20 4.- Método según la reivindicación 1, donde el líquido específicamente más pesado y el de colada llenan la totalidad del espacio del recipiente rotativo, de manera que el diámetro interior del tubo moldeado se forma solo por contracción, llevándose a cabo la rotación a al menos 10g.



30

5.- Método según la reivindicación 3, donde el líquido de colada llena enteramente el molde interior hueco, de manera que el diámetro interior del líquido

375622

10



do de colada se forma solo por contracción, llevándose a cabo la rotación a al menos 10g.

5 6.- Método según la reivindicación 1, donde el tubo es moldeado por etapas, formando más de una capa coaxial.

7.- Método según la reivindicación 6, donde la capa exterior es de polímero hidrófilo, y al menos una de las capas adicionales es de un material hidrófobo que se ablanda a temperaturas mayores que 40°C.

10 8.- Método según la reivindicación 7, donde la capa de material hidrófobo se forma con una inserción tubular perforada.

15 9.- Método según la reivindicación 6, donde la última porción del líquido de colada, que forma la capa más interior, llena enteramente el espacio restante.

20 10.- Método continuo para manufacturar tubos por colada centrífuga, según la reivindicación 1, donde el líquido de colada es introducido en el recipiente rotativo por un eje hueco, retirándose del recipiente rotativo el tubo acabado por una abertura coaxial en su cara opuesta.

25 11.- Método para manufacturar tubos por colada centrífuga de líquidos que solidifican durante la rotación, por un procedimiento químico o por enfriamiento.

375622



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
P.A.

10 FEB. 1970

Alberto de Lizasoain
For Federal *Arka*

5.2.70
JJV.

375622

375622

25 MAYO

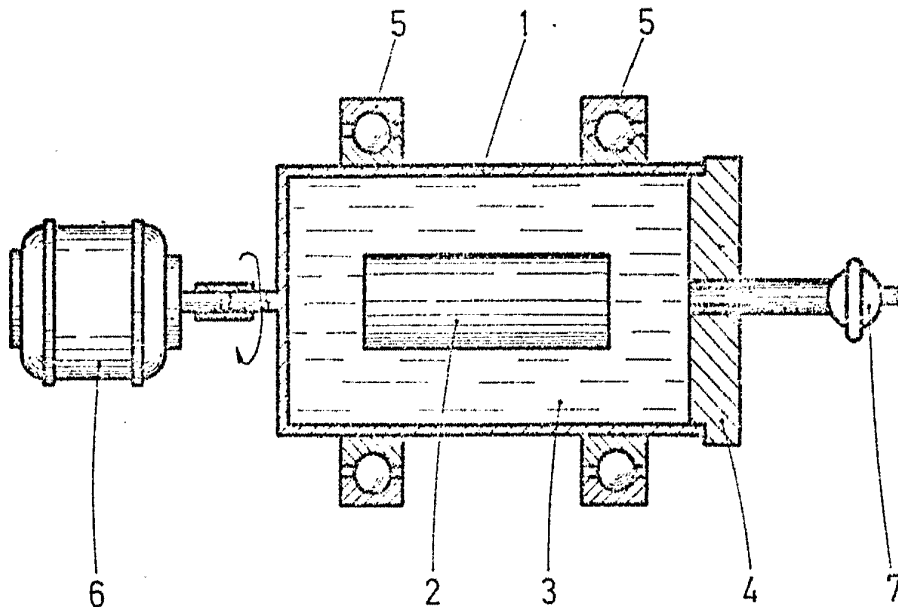


Fig.1

Alberto de Elzoburu
Por Poderes

375622

25 MAY 1977



Fig.2

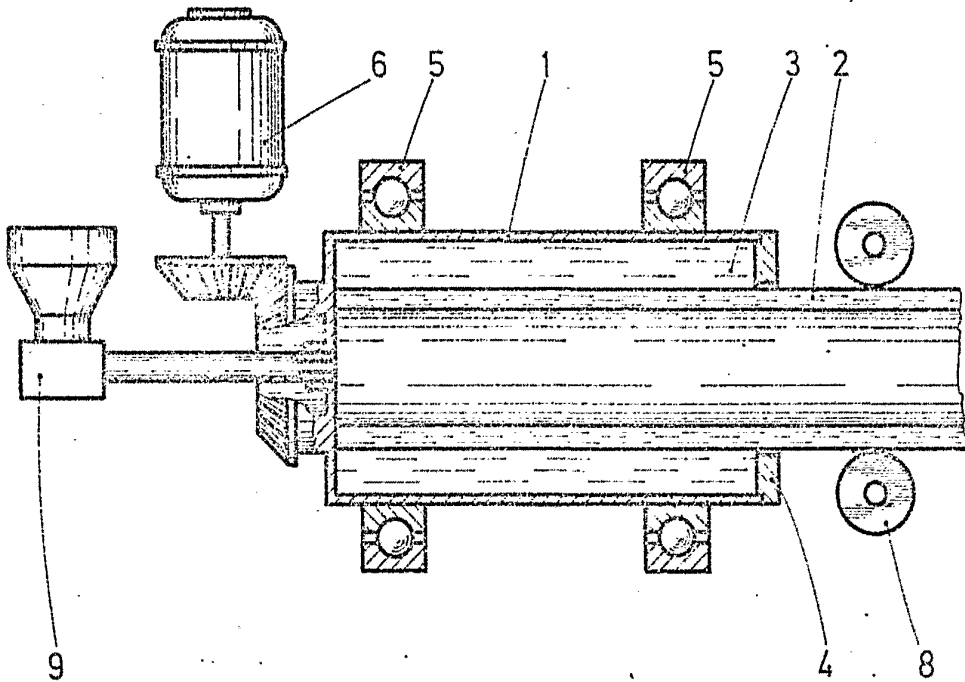
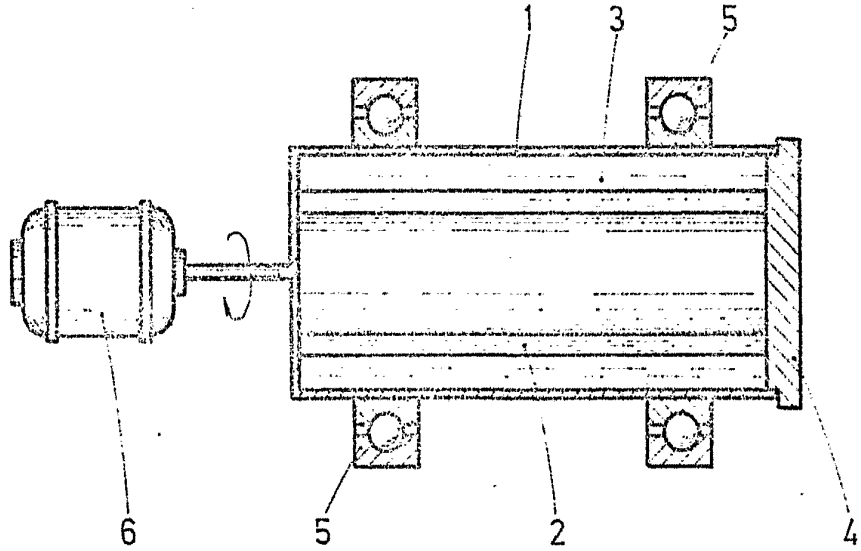


Fig.3

Alberto de Elzoburu
Por Poder,